

12.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP04/17226

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

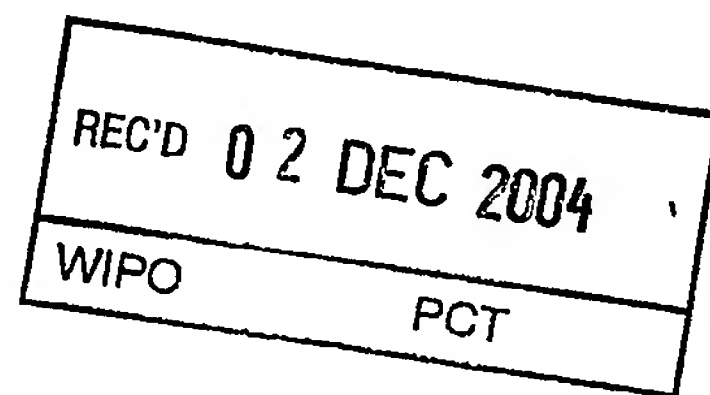
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-383211

[ST. 10/C]: [JP2003-383211]

出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

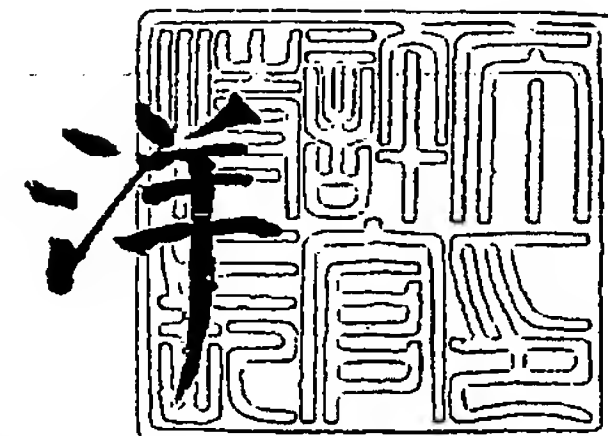


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4823
【提出日】 平成15年11月13日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研
 究開発センター内
 内藤 一美
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階
 大家特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
 【電話番号】 03(3669)7714
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

陽極リードが接続された弁作用金属もしくは導電性酸化物の焼結体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層及び導電体層を順次積層したコンデンサ素子を外装した固体電解コンデンサにおいて、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】

陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍に半導体層を設けない請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】

陽極リード接続点近傍を除いた部分の半導体層厚さが $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】

弁作用金属もしくは導電性酸化物が、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブである請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】

弁作用金属焼結体が、 $\text{CV} 10\text{万}\ \mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 以上のタンタル焼結体である請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】

弁作用金属焼結体が、 $\text{CV} 15\text{万}\ \mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 以上のニオブ焼結体である請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

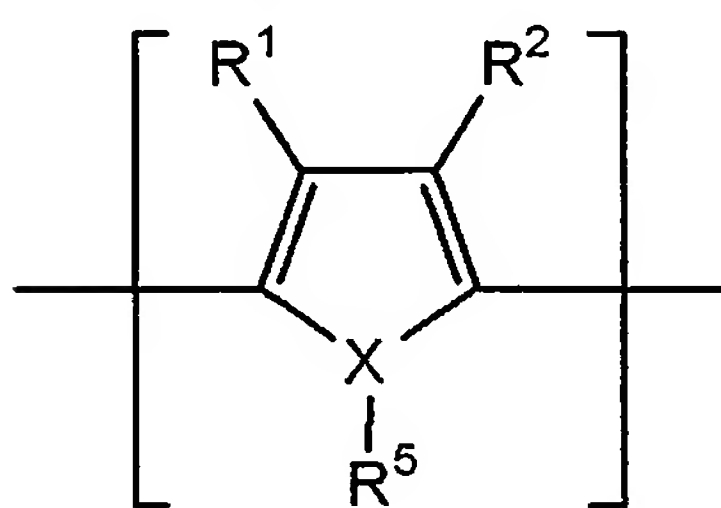
【請求項 7】

半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

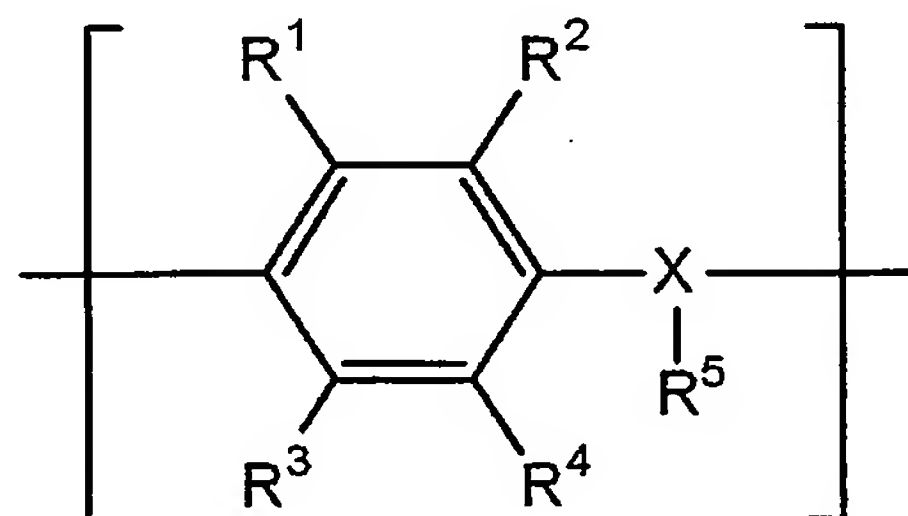
【請求項 8】

有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1) または (2)

【化 1】



(1)



(2)

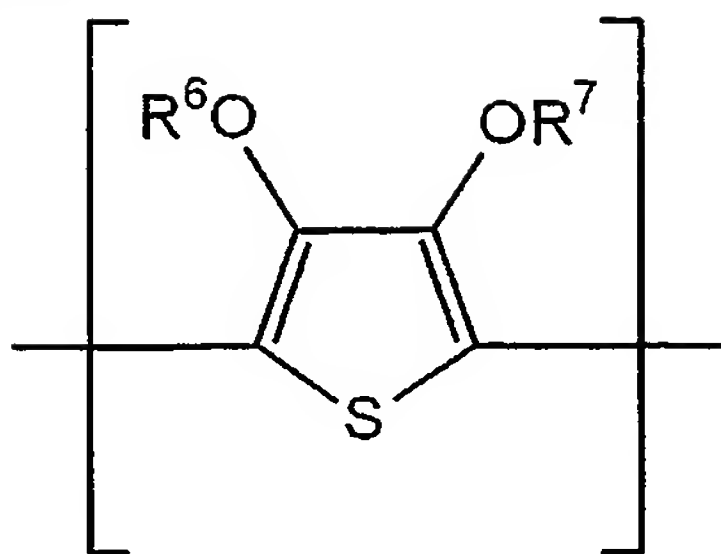
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、X は酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも 1 種である請求項 7 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 9】

一般式 (1) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式 (3)

【化2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ～ 7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である請求項 8 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 10】

導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体及び共重合体から選択される請求項 8 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 11】

導電性高分子が、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)である請求項 10 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 12】

無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガンから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 7 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 13】

半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である請求項 7 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、漏れ電流（LC）性能が良好な固体電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型大容量低ESR（等価直列抵抗）で信頼性の高いものが望まれている。このようなコンデンサの1つとして弁作用金属もしくは導電性酸化物の焼結体を利用した固体電解コンデンサがある。該固体電解コンデンサは、内部に微小な細孔を有する焼結体に陽極リード端子が接続されていて、細孔を含んで焼結体全表面に誘電体酸化皮膜層が形成され、さらに半導体層、導電体層が順次積層されたコンデンサ素子を外装して作製される。

【0 0 0 3】

ESR値は、半導体層、導電体層の抵抗で大まかな値が決まるため各種工夫がなされている。また、信頼性の中でも最も重要な誘電体酸化皮膜から生じる漏れ電流値（以下、LC値と略す。）を良くするために、半導体層を形成した後に再化成を行うことや、作製した固体電解コンデンサをエージング処理することによりLC値を減少させている。これ以外に、半導体層を改良してLC値を良化させる提案がある。例えば、焼結体のコーナ部に形成される半導体層の厚みを厚くして、作製されたコンデンサのショート不良を減少させる提案（特開平13-143968号公報；特許文献1）や、焼結体表層の半導体層を所定範囲内にすることによりESRとLC値の両方を同時に良好にする提案（特開2003-188052号公報；特許文献2）がある。

【0 0 0 4】

【特許文献1】 特開平13-143968号公報

【特許文献2】 特開2003-188052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

昨今の要求である小型で容量の大きな固体電解コンデンサを作製するには、粒径の小さい弁作用金属もしくは導電性酸化物の粉末を使用し表面積が大きい焼結体を利用することになるが、このような焼結体を用いて作製した固体電解コンデンサのLC値は、従来の再化成やエージング処理という手段や前述の提案された手法を使っても減少させることが困難な場合があった。とりわけ多数個の固体電解コンデンサを同時に作製する場合に、飛びぬけてLC値が高いものが発生する問題があり、この問題を解決して、良品率を上昇させる必要があった。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

本発明者等は、鋭意検討した結果、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍（リードの周囲から0.5mm、少なくとも0.2mmの範囲内）において半導体層を設けないか、設ける場合には所定の厚み（5 μ m以下）に規定することによって前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 7】

すなわち、本発明は、以下の固体電解コンデンサ及び該固体電解コンデンサを使用した電子機器に関する。

1. 陽極リードが接続された弁作用金属もしくは導電性酸化物の焼結体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層及び導電体層を順次積層したコンデンサ素子を外装した固体電解コンデンサにおいて、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが5 μ m以下であることを特徴とする固体電解コンデンサ。

2. 陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍に半導体層を設けない前記

1 に記載の固体電解コンデンサ。

3. 陽極リード接続点近傍を除いた部分の半導体層厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

4. 弁作用金属もしくは導電性酸化物が、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブである前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

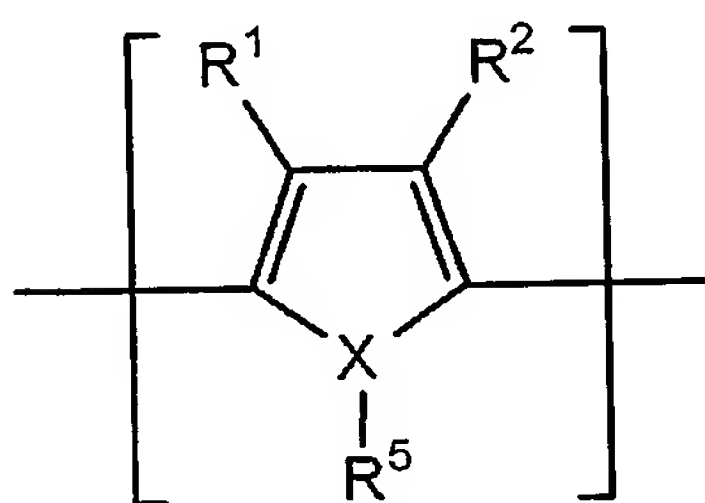
5. 弁作用金属焼結体が、 $CV 10 \text{ 万 } \mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 以上のタンタル焼結体である前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

6. 弁作用金属焼結体が、 $CV 15 \text{ 万 } \mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 以上のニオブ焼結体である前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

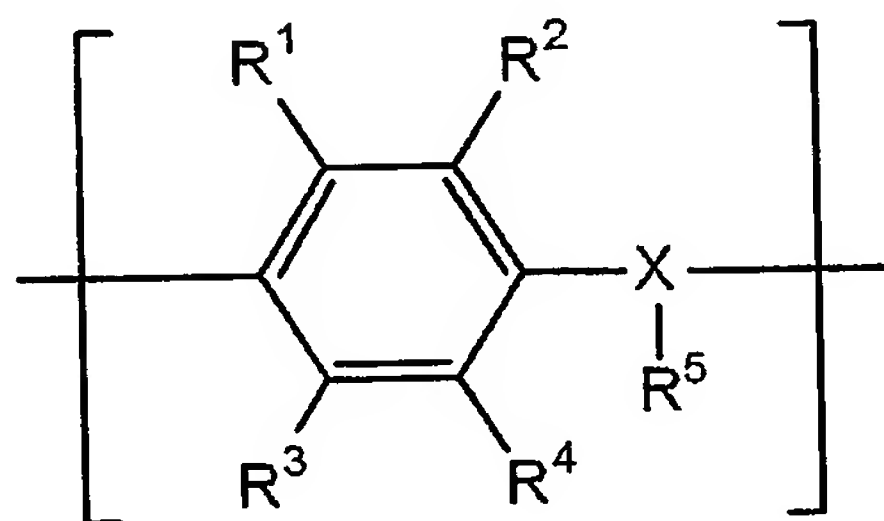
7. 半導体層が、有機半導体層及び無機半導体層から選ばれる少なくとも 1 種である前記 1 に記載の固体電解コンデンサ。

8. 有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式 (1) または (2)

【化 1】



(1)



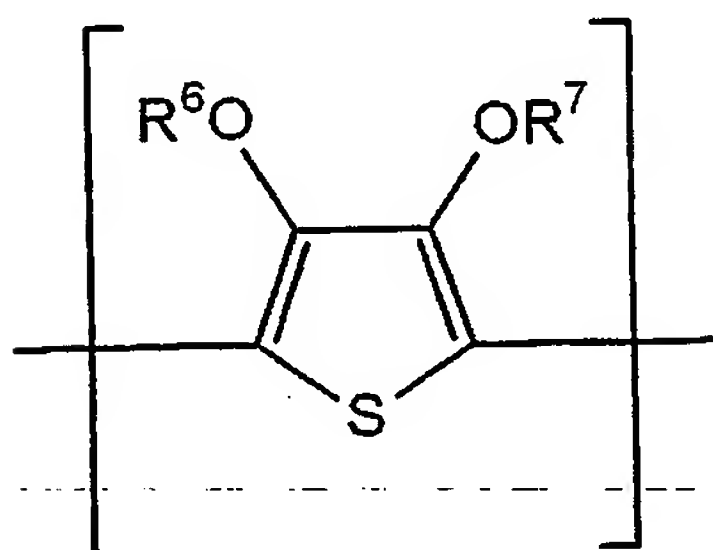
(2)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、 X は酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 は X が窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。)

で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした導電性高分子を主成分とした有機半導体から選択される少なくとも 1 種である前記 7 記載の固体電解コンデンサ。

9. 一般式 (1) で示される繰り返し単位を含む導電性高分子が、下記一般式 (3)

【化 2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ～ 7 員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子である前記 8 記載の固体電解コンデンサ。

10. 導電性高分子が、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体及び共重合体から選択される前記 8 記載の固体電解コンデンサ。

11. 導電性高分子が、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)である前記 10 記載の固体電解コンデンサ。

12. 無機半導体が、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、及び二酸化マンガランから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である前記 7 記載の固体電解コンデンサ。

13. 半導体の電導度が $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲である前記 7 記載の固体電解コンデンサ。

14. 前記 1 乃至 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子回路。

15. 前記 1 乃至 13 のいずれかに記載の固体電解コンデンサを使用した電子機器。

【0008】

本発明の固体電解コンデンサの 1 形態を添付図面を参照して説明する。

図 1 は本発明の固体電解コンデンサの 1 例の断面図である（図 1 では各部の大きさは説明の便宜のため誇張して示してある。）。

【0009】

弁作用金属または導電性酸化物の粉末からなる焼結体(1)に陽極リード(2)が植設され、陽極リードの一部と焼結体表面に誘電体酸化皮膜(3)が形成され（図 1 では省略されているが、焼結体細孔内の表面にも誘電体酸化皮膜槽が形成されている。）、さらに陽極リードが植設されている面の陽極リード植設点近傍を除いて焼結体部分に半導体層(4)、カーボンペースト層(5)、銀ペースト層(6)が順次積層された固体電解コンデンサ素子が陰陽端子(9a、9b)に各接続され、陰陽端子の一部を除いて外装(7)され固体電解コンデンサ(8)が作製される。

【0010】

本発明に使用される焼結体は、陽極リードを成形体面に植設した弁作用金属もしくは導電性酸化物の粉末の成形体を焼結して作製される。成形圧力（例えば、 $0.1 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$ ）と焼結条件（例えば、温度 $800 \sim 1800^\circ\text{C}$ ・時間 1 分～10 時間）を適宜選択することにより焼結体の表面積を大きくことができる。焼結後に焼結体の表面積をさらに増加させるために、焼結体表面を化学的及び／または電氣的にエッチング処理を行っていてもよい。

【0011】

本発明の焼結体の形状は、特に限定されず、通常は柱状形状であるが、角柱形状の場合には、各隅のうち少なくとも 1 隅を面取りまたは球面状に R をとって、焼結体を使用して作製される固体電解コンデンサの漏れ電流(LC)値の平均値を良好にしておいてもよい。また、成形時に金型から成形体が脱離しやすいようにテーパをきっておいてもよい。この場合は作製焼結体の形状は略角錐台上になる。

【0012】

本発明においては、陽極リードは、リード線であってもリード箔であってもよい。また陽極リードは、成形体に植設せずに、焼結体を作製した後に接続してもよい。陽極リードの材質としては、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金が使用される。また、陽極リードの一部を、炭化、燐化、ホウ化、窒化、硫化、酸化から選ばれた少なくとも 1 種の処理を行ってから使用してもよい。

【0013】

陽極リードを成形体に植設する場合、陽極リードの焼結体内の深さは、焼結体の $1/3$ 以上、好ましくは $2/3$ 以上とすると焼結体の強度が維持できて後述するコンデンサ素子の外装封口時の熱的・物理的な封止応力に耐えることができるために好ましい。

【0014】

後記する半導体層または導電体層がその形成時にリード線の上部に跳ね上がって付着し

コンデンサがショートすることを防ぐために、焼結体と陽極リードの境界部（陽極リード側）に絶縁性樹脂を鉢巻状に付着させて絶縁を計ってもよい。

【0015】

弁作用金属または導電性酸化物としては、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、これら弁作用金属を主成分とする合金または酸化ニオブであるか、または前記弁作用金属、合金及び導電性酸化物から選択された2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】

弁作用金属または導電性酸化物の形状は、通常粉体である。

弁作用金属または前記合金または導電性化合物あるいは前記焼結体等の一部を、炭化、燐化、ホウ素化、窒化、硫化、酸化から選ばれた少なくとも1種の処理を行ってから使用してもよい。

【0017】

本発明の固体電解コンデンサは、前記焼結体に誘電体酸化皮膜層、半導体層および導電体層を順次積層して陰極部を形成した固体電解コンデンサ素子の陽極リードの一部と陰極部の一部を、陽極端子と陰極端子に各々接続して前記陰陽両端子の一部を残して外装封口して作製される。

【0018】

本発明の焼結体及び陽極リードの一部の表面に形成させる誘電体酸化皮膜層としては、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等の金属酸化物から選ばれる少なくとも1つを主成分とする誘電体層が挙げられる。該誘電体層は、前記焼結体を電解液中で化成することによって得ることができる。また、金属酸化物から選ばれた少なくとも1つを主成分とする誘電体層とセラミックコンデンサで使用される誘電体層を混合した誘電体層であってもよい（国際公開公報W000/75943号）。

【0019】

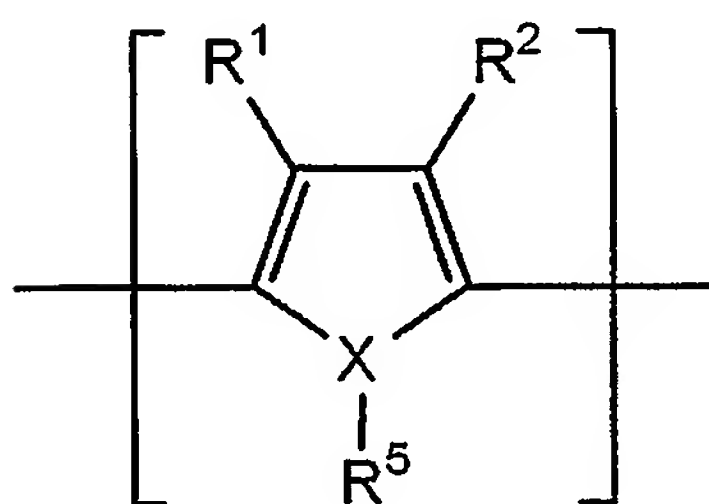
本発明の誘電体層上に形成される半導体層の代表例として、有機半導体および無機半導体から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0020】

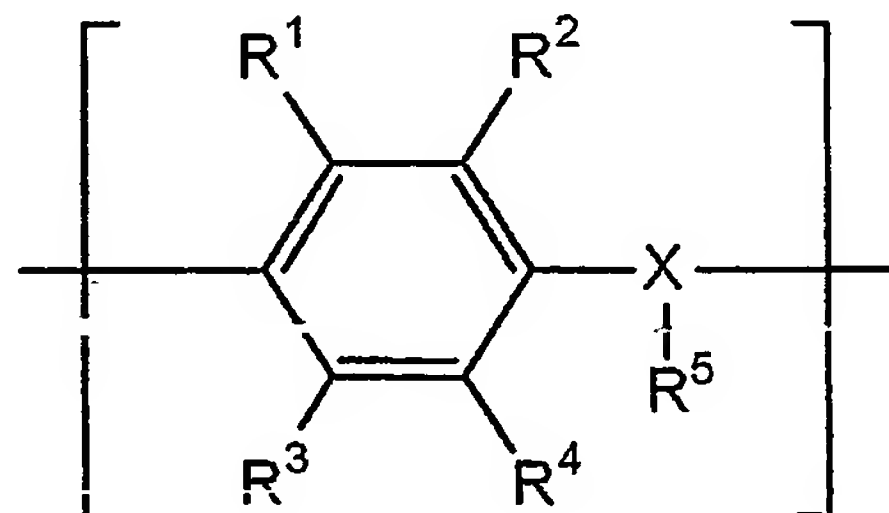
有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)で示される繰り返し単位を含む高分子にドーパントをドーブした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。

【0021】

【化3】



(1)



(2)

【0022】

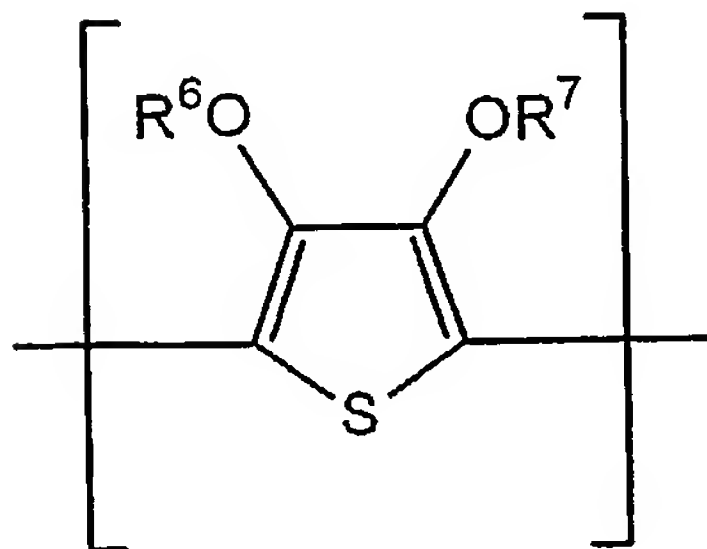
式(1)および(2)において、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表し、 R^5 はXが窒素原子のときのみ存在して水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表わし、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は、互いに結合して環状になっていてもよい。

【0023】

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む電導性高分子として、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む電導性高分子が挙げられる。

【0024】

【化4】



(3)

【0025】

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0026】

このような化学構造を含む電導性高分子は、荷電されており、ドーパントがドーピングされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

【0027】

一般式(1)乃至(3)で示される繰り返し単位を含む高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、およびこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0028】

無機半導体の具体例として、二酸化モリブデン、二酸化タングステン、二酸化鉛、二酸化マンガン等から選ばれた少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0029】

上記有機半導体および無機半導体として、電導度 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ 、好ましくは電導度 $10^0 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのESR値が小さくなり好ましい。

【0030】

上記半導体層を形成する方法として、電解重合による方法(特開昭60-37114号公報)、酸化剤処理した陽極基体を電解重合する方法(特許2054506号)、化学的析出させる方法(特許2044334号)等従来公知の方法を採用することができる。

【0031】

また、半導体層を形成途中及び/または形成後に再化成を行って半導体層形成によって引き起こされた誘電体酸化皮膜層の微小な欠陥部を修復しておいてもよい。

【0032】

本発明においては、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の前記半導体層の厚さを $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは半導体層を形成しないでおくことが肝要である。このように陽極リード接続点近傍の半導体層の形成方法を多数個の固体電解コンデンサ素子を同時に作製する際に応用することにより、LC値が飛びぬけて高い固体電解コンデンサの発生率を減少させることができる。

【0033】

陽極リード接続点近傍の半導体層を形成する具体例として、図1に断面図に示した、陽極リードが接続された焼結体面の端部から陽極リード植設点に向かった位置において半導体層を全く設けないか、あるいは陽極リード接続点近傍を除いた部分の半導体層厚さに対して陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが少なくなるように勾配を持たせる方法を挙げることができる。このためには前記した表面に誘電体層を形成した焼結体を半導体層形成用溶液に浸漬する条件（浸漬位置及び浸漬回数）を厳密に管理することによって達成することができる。具体的には、例えば、半導体層を所望の厚さとするために、通常誘電体酸化皮膜層上に対して繰り返し行われる半導体形成の操作回数を陽極リード接続点近傍部で少なくすることにより調整することができる。

【0034】

陽極リードと焼結体の接続面は、異種形状の材料が出会う箇所であり、接続時の応力を持っているために、この部分に形成された誘電体酸化皮膜層は不安定な部分である。この部分に半導体層が付着すると、不安定な誘電体酸化皮膜層内に侵入するためにLC値の回復が困難になるものと思われる。

【0035】

また、粒径が小さい弁作用金属もしくは導電性酸化物の粉を使用した焼結体の場合ほど、誘電体酸化皮膜層の曲率半径が短いために、誘電体酸化皮膜層の不安定性が大きく、一般にLC値が大きくなるが、このような焼結体であっても、前記本発明の方法を適用することにより固体電解コンデンサのLC値を十分に下げられるため、不良素子の発生率を下げるることができる。すなわち、本発明によれば、小粒径粉（CVが大きな粉）の焼結体ほど、大きな効果が得られる。例えば、タンタル金属粉材料の焼結体ではCV値（電解液で測定したときの容量と化成電圧の積）が10万 $\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 以上、ニオブ金属粉材料の焼結体ではCV値が15万 $\mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{g}$ 以上の焼結体について応用すると効果的である。

【0036】

本発明においては、陽極リード接続点近傍を除いた部分の半導体層厚さは、5～100 μm 、好ましくは10～50 μm である。陽極リード接続点近傍及び陽極リード接続点近傍を除いた半導体層厚さを前述したように規定することにより、多数個の固体電解コンデンサ素子を同時に作製する際のLC値が飛びぬけて高い固体電解コンデンサの発生率をより減少させることができる。

【0037】

本発明の固体電解コンデンサにおいては、前述した方法等で形成された半導体層の上にコンデンサの外部引き出しリード（例えば、リードフレーム）との電氣的接触をよくするために、導電体層が設けられる。

【0038】

導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムが付着等により形成することができる。

【0039】

導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。

【0040】

導電ペーストは、樹脂と金属等の導電粉を主成分とし、場合によっては樹脂を溶解するための溶媒や樹脂の硬化剤等が加えられているが、溶媒は固化時に飛散する。

【0041】

樹脂として、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、フッ素樹脂、エステル樹脂、イミドアミド樹脂、アミド樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂等の公知の各種樹脂が使用される。

【0042】

導電粉としては、銀、銅、アルミニウム、金、カーボン、ニッケルおよびこれら金属を主成分とする合金の粉、これら金属が表層にあるコート粉やこれらの混合物粉の少なくとも1種が使用される。

【0043】

導電粉は、通常40～97質量%含まれている。40%以下であると作製した導電ペーストの導電性が小さく、また97%を超えると、導電ペーストの接着性が不良になるために好ましくない。また、導電粉としては、0.1～50 μ mの任意の平均粒径を持つ導電粉が採用でき、球状、扁平状（フレーク状）およびこれらの混合粉が使用できる。このような銀粉として、例えば、シルコート（商品名、福田金属箔粉工業株式会社製）が挙げられる。導電ペーストに前述した半導体層を形成する導電性高分子や金属酸化物の粉を混合して使用しても良い。通常導電ペーストは、半導体層上に1層あたり1～200 μ m、好ましくは10～100 μ mの厚みで積層される。

【0044】

メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミニウムメッキ、金メッキ等が挙げられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金等が挙げられる。

【0045】

陽極リードが接続された焼結体面に導電体層を形成しても形成しなくても良いが、導電体層を形成した場合、作製した固体電解コンデンサのESRが良好になるが、LC値が悪化する傾向にある。

【0046】

具体的には、例えば半導体層が形成された導電体の上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し導電体層が形成される。

このようにして電極層まで積層して陰極部を形成したコンデンサ素子が作製される。

【0047】

以上のような構成の本発明のコンデンサ素子は、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。これらの中でも、とりわけ樹脂モールド外装を行ったチップ状コンデンサが、小型化と低コスト化が簡単に行えるので好ましい。

【0048】

樹脂モールド外装の場合について具体的に説明すると、本発明のコンデンサは、前記コンデンサ素子の導電体層の一部を、別途用意した一对の対向して配置された先端部を有するリードフレームの一方の先端部に載置し、さらに陽極リードの一部（寸法を合わせるために陽極リードの先端を切断して使用しても良い）を前記リードフレームの他方の先端部に載置し、例えば前者は、導電ペーストの固化で、後者は、溶接で各々電氣的・機械的に接合した後、前記リードフレームの先端部の一部を残して樹脂封口し、樹脂封口外の所定部でリードフレームを切断折り曲げ加工（リードフレームが樹脂封口の下面にあってリードフレームの下面または下面と側面のみを残して封口されている場合は、切断加工のみでも良い）して作製される。

【0049】

リードフレームは、前述したように切断加工されて最終的にはコンデンサの外部端子となるが、形状は、箔または平板状であり、材質は鉄、銅、アルミニウムまたはこれら金属を主成分とする合金が使用される。リードフレームの一部または全部に半田、錫、チタン、金、銀等のメッキが施されていてもよい。リードフレームとメッキとの間に、ニッケルまたは銅等の下地メッキがあってもよい。

【0050】

リードフレームは、前記切断折り曲げ加工後または加工前に前記各種メッキを行うこともできる。また、コンデンサ素子を載置接続する前にメッキを行っておいてからさらに封口後の任意の時に再メッキを行うことも可能である。例えば、少なくともリードフレーム

の陽極リードが接続される部分に接続しやすいように部分メッキをしておき、コンデンサ素子接続封口後、リードフレームに再メッキをしてもよい。

【0051】

リードフレームには、一对の対向して配置された先端部が存在し、先端部間に隙間があることで、各コンデンサ素子の陽極部と陰極部とが絶縁される。

【0052】

樹脂モールド外装に使用される樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等固体電解コンデンサの封止に使用される公知の樹脂が採用できるが、各樹脂とも一般に市販されている低応力樹脂を使用すると、封止時におきるコンデンサ素子への封止応力の発生を緩和することができるために好ましい。また、樹脂封口するための製造機としてトランスファーマシンが好んで使用される。

【0053】

このように作製されたコンデンサは、導電体層形成時や外装時の熱的及び／または物理的な誘電体層の劣化を修復するために、エージング処理を行っても良い。

【0054】

エージング方法は、コンデンサに所定の電圧（通常、定格電圧の2倍以内）を印加することによって行われる。エージング時間や温度は、コンデンサの種類、容量、定格電圧によって最適値が変化するので予め実験によって決定されるが、通常、時間は、数分から数日、温度は電圧印加治具の熱劣化を考慮して300℃以下で行われる。エージングの雰囲気は、空気中でも良いし、Ar、N、He等のガス中でもよい。また、減圧、常圧、加圧下のいずれの条件で行ってもよいが、水蒸気を供給しながら、または水蒸気を供給した後に前記エージングを行うと誘電体層の安定化が進む場合がある。水蒸気を供給した後に150～250℃の高温に数分～数時間放置し余分な水分を除去し前記エージングを行うことも可能である。さらに、エージング後に150～250℃に数分～数時間放置し余分な水分を除去してもよい。水蒸気の供給方法の1例として、エージングの炉中に置いた水溜めから熱により水蒸気を供給する方法が挙げられる。

【0055】

電圧印加方法として、直流、任意の波形を有する交流、直流に重畳した交流やパルス電流等の任意の電流を流すように設計することができる。エージングの途中に一旦電圧印加を止め、再度電圧印加を行うことも可能である。

【0056】

本発明で製造された固体電解コンデンサは、例えば、中央演算回路や電源回路等の高容量のコンデンサを用いる回路に好ましく用いることができ、これらの回路は、パソコン、サーバー、カメラ、ゲーム機、DVD、AV機器、携帯電話等の各種デジタル機器や、各種電源等の電子機器に利用可能である。本発明で製造された固体電解コンデンサは、容量が大きく、ESR値が良好で、またLC値が飛び抜けて不良なものが無いことから、これを用いることにより信頼性の高い電子回路及び電子機器を得ることができる。

【発明の効果】

【0057】

本発明は、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが5 μ m以下であることを特徴とする固体電解コンデンサを提供したものであって、本発明によれば、LC値が極端に大きな固体電解コンデンサの発生率を減少させることができる。

【実施例】

【0058】

以下、本発明の具体例についてさらに詳細に説明するが、以下の例により本発明は限定されるものではない。

【0059】

実施例1:

CV（容量と化成電圧の積）20万F・V/gのニオブ粉と0.29mm ϕ のニオブリード

線を使用して成形し、大きさ $4.5 \times 1.0 \times 3.0$ mmの焼結体を作製した（粉の窒化量1.1万ppm、粉の表面の自然酸化酸素量8万ppm、焼結温度 1270°C 、焼結時間30分、焼結体密度 3.6 g/cm^3 、焼結体の 1.0×3.0 mmの面中央部に垂直にNbリード線が植設されていて焼結体内部に4mm入り、外部に10mm出ている）。別途用意した長さ250mm幅20mm厚さ2mmのステンレス製長尺金属板に左右30mmを残して前記焼結体32個の各リード線を等間隔かつ等寸に整列接続した。このような長尺金属板20枚を5mm間隔に並列に並べ、長尺金属板の左右15mmのところを電氣的に接続するように金属製フレームに配設した。金属製フレームに焼結体が640個等間隔に配置されていて、各焼結体はリード線を通して金属性フレームに設けた給電端子に電氣的に接続されている。この金属製フレームに連なった焼結体を1ロットとして以下の各種操作を行った。

【0060】

焼結体を1%磷酸水溶液中にリード線の一部を除いて浸漬し、リード線を陽極とし水溶液中に配置したTa陰極板との間に20Vを印加し、 80°C で10時間化成して Nb_2O_5 主成分とする誘電体酸化皮膜層を形成した。この焼結体のリード線が植設された焼結体面を除いて、5%酢酸鉛水溶液と10%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1混合液に浸漬し 40°C で1時間放置した後引き上げ水洗後乾燥することと15%酢酸アンモニウム水溶液で洗浄することを7回繰り返して、誘電体酸化皮膜層上に二酸化鉛と酢酸鉛との混合物（二酸化鉛が96%）からなる微小析出物を形成した。微小析出物形成途中と最後に複数回0.1%酢酸水溶液中で 80°C 、18V、40分の再化成を行った。ついで焼結体のリード線が植設された焼結体面を除いてエチレンジオキシチオフェン（モノマーが飽和濃度以下となる水溶液として使用）とアントラキノンスルホン酸が溶解した水と20%エチレングリコール電解液に漬け、金属製フレームの給電端子から電解液中に配置した負極のタンタル電極板との間に室温で20mAの直流定電流を45分流し、半導体層を形成するための通電を行った。引き上げ洗浄乾燥した後、0.1%酢酸水溶液中で誘電体層の微小なLCの欠陥を修復するための再化成（ 80°C 、30分、17V）を行った。前記通電と再化成を15回繰り返した後水洗浄乾燥して半導体層（ $20\mu\text{m}$ ）を形成した。さらにリード線が植設されている面を除いて半導体層上にカーボンペースト、ついでアクリル樹脂10質量部と銀粉90質量部からなる銀ペーストを順次積層して導電体層を設けて陰極部を形成し固体電解コンデンサ素子を作製した。

【0061】

別途用意した、表面に錫メッキした厚さ $100\mu\text{m}$ の銅合金リードフレーム（幅3.4mmの一对の先端部が32個存在し、両先端部には同一平面に投影して1.0mmの隙間がある。）の一对の先端部の上面に、前記した固体電解コンデンサ素子の陰極部面（ $4.5\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ の面）と一部切断除去した陽極リード線を各々載置し、前者は、陰極部と同一の銀ペーストの固化で、後者は、スポット溶接で電氣的・機械的に接続した。ついで前記リードフレームの一部を残してエポキシ樹脂でトランスファー成形して樹脂外装し、さらに、リードフレームの樹脂外部の所定部を切断後外装部に沿って折り曲げ加工した。引き続き 180°C で外装樹脂を硬化させた後に、 95°C 、9Vで4時間エージング処理を行い、大きさ $7.3 \times 4.3 \times 1.8$ mmのチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0062】

実施例2:

実施例1で微小析出物の形成を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行い、また半導体層の形成の内5回を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行った以外は実施例1と同様にして、リード線植設近傍の半導体層の厚さが $2\mu\text{m}$ のチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0063】

実施例3:

実施例1で微小析出物の形成を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行い、また半導体層の形成の内7回を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行った以外は実施例1と同様にして、リード線植設近傍の半導体層の厚さが $5\mu\text{m}$ のチップ状固体電解コン

デンサを作製した。

【0 0 6 4】

比較例 1：

実施例 2 で半導体層形成を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行った以外は実施例 2 と同様にしてチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0 0 6 5】

実施例 4：

実施例 1 で半導体層形成後さらに 4 0 m A の直流定電流を 3 0 分流して同条件で再化成することを 2 回繰り返した以外は実施例 1 と同様にして、焼結体のリード線が植設された焼結体面を除いた部分の半導体層の厚さが 8 0 μ m のチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0 0 6 6】

比較例 2：

実施例 1 で微小析出物の形成を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行い、また半導体層の形成の内 9 回を焼結体のリード線が植設された焼結体面にも行い半導体層を形成後さらに 4 0 m A の直流定電流を 3 0 分流し、ついで同条件で再化成することを 6 回繰り返して全体に 1 1 0 μ m の半導体層を形成した以外は実施例 1 と同様にしてチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0 0 6 7】

実施例 5：

実施例 1 でニオブ粉とニオブリード線の代わりに C V 9 万 μ F \cdot V / g のタンタル粉と 0.24 mm ϕ のタンタル線を使用して焼結体（焼結温度 1300 $^{\circ}$ C、焼結時間 2 0 分、焼結体密度 6.1 g / c m³）を作製し、化成電圧を 9 V にして T a₂O₅ からなる誘電体層を形成し、微小析出物形成途中と最後の再化成を 8 V で行い、半導体層形成途中と最後の再化成を 7 V で行った以外は、実施例 1 と同様にして、焼結体のリード線が植設された焼結体面を除いた部分に 3 0 μ m の半導体層を形成したチップ状固体電解コンデンサを作製した。

【0 0 6 8】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 で作製したコンデンサ（各例 4 個測定）の焼結体面の陽極リード接続点近傍の平均半導体層厚さ、陽極リード接続点近傍以外の平均半導体層厚さ、各例 6 3 6 個の平均容量、E S R, L C を以下の方法で測定し、各測定値及び 1000 μ A 以上の L C 値示す個数を表 1 にまとめて示した。

陽極リード接続点近傍の平均半導体層厚さ及び陽極リード接続点近傍以外の平均半導体層厚さ：焼結体の 4.5 \times 1.0 mm に平行な断面を電子顕微鏡下 2000 倍の写真を撮り最頻部の数値を採用した。

容量：ヒューレットパッカー社製 L C R 測定器を用い室温 1 2 0 H z で測定した。

E S R：コンデンサの等価直列抵抗を 1 0 0 k H z で測定した。

L C 値：室温において、所定の定格電圧（実施例 5 は 2.5 V 値、それ以外は 4 V 値）を作製したコンデンサの端子間に 3 0 秒間印加し続けた後に測定した。

【0 0 6 9】

【表 1】

表 1

		半導体層厚さ		容量 (μ F)	ESR (m Ω)	LC* (μ A)	LCが 1000 μ Aを 越す個数 (個)
		リード近傍 (μ m)	リード線が植設さ れた焼結体面を 除いた部分 (μ m)				
実施例	1	0	20	365	30	31	1/636
	2	2	20	370	33	34	2/636
	3	5	20	375	33	38	3/636
	4	0	80	367	42	30	2/636
	5	0	30	640	18	18	0/636
比較例	1	20	20	378	34	39	7/636
	2	8	110	375	55	36	6/636

* LC値が 1000 μ Aを越すコンデンサを除いた平均値

【0070】

表1の実施例と比較例のデータを比べることにより、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが5 μ m以下であると、LC値が極端に大きな固体電解コンデンサの発生率が減少することがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0071】

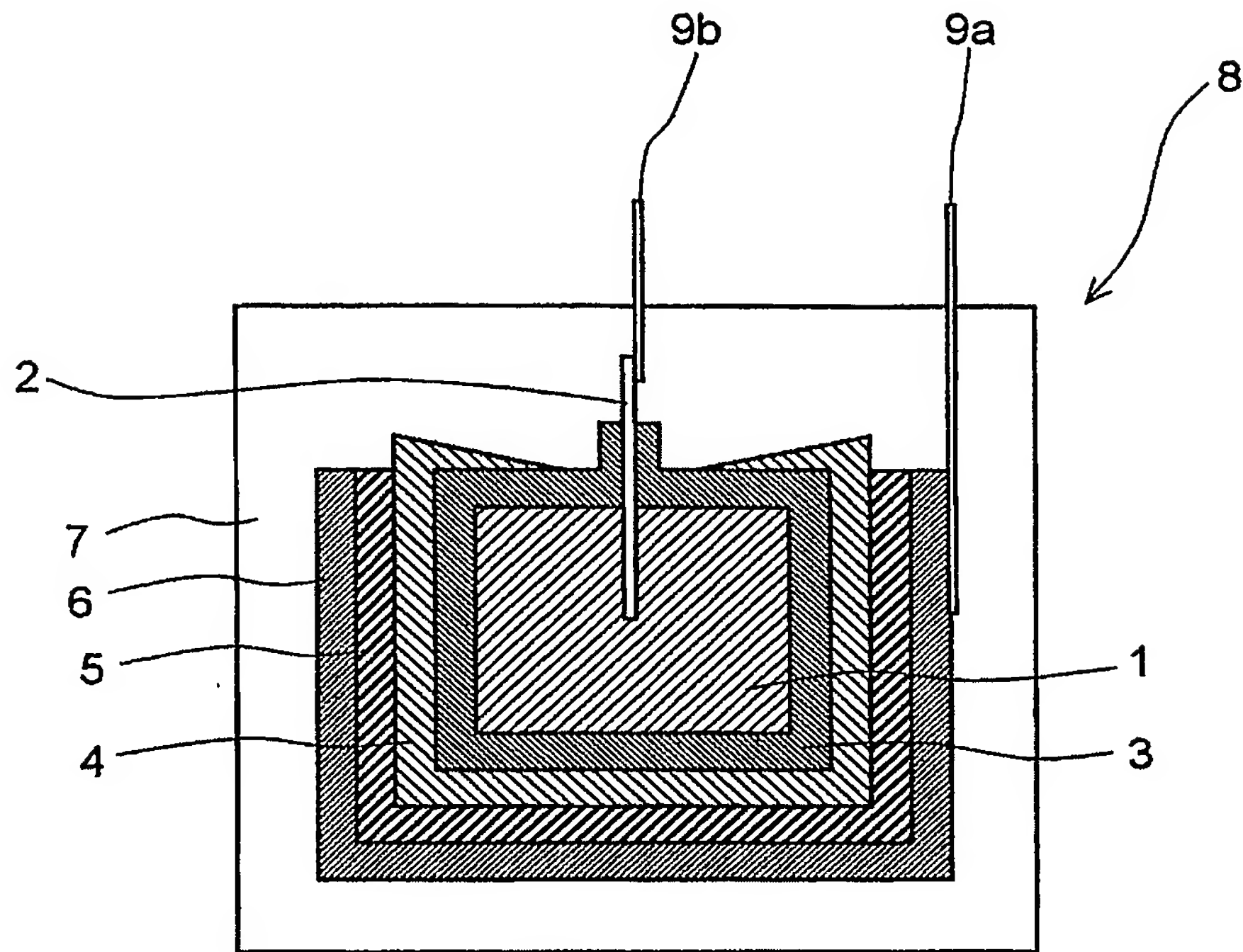
【図1】本発明の固体電解コンデンサの1例の断面図である。

【符号の説明】

【0072】

- 1 焼結体
- 2 陽極リード
- 3 誘電体酸化皮膜層
- 4 半導体層
- 5 カーボンペースト層
- 6 銀ペースト層
- 7 外装
- 8 固体電解コンデンサ
- 9 a 陰極端子
- 9 b 陽極端子

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】小型高容量低 E S R で、L C 性能が良好な固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】陽極リードが接続された弁作用金属もしくは導電性酸化物の焼結体の表面に、誘電体酸化皮膜層、半導体層及び導電体層を順次積層したコンデンサ素子を外装した固体電解コンデンサにおいて、陽極リードが接続された焼結体面の陽極リード接続点近傍の半導体層厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする固体電解コンデンサ、その固体電解コンデンサを使用した電子回路及び電子機器。

【選択図】図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 8 3 2 1 1
受付番号	5 0 3 0 1 8 7 4 5 2 1
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 1 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 3 - 3 8 3 2 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.